



REC'D 03 NOV 2000

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

199 50 229.3

Anmeldetag:

19. Oktober 1999

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verdicker für wäßrige Dispersionen

IPC:

C 08 F, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Copolymerisat aufgebaut aus

5

- a) 30 bis 79,5 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon
- b) 20 bis 69,5 Gew.-% Vinylacetat
- c) 0,5 bis 25 Gew.-% eines Monovinylesters einer C₄- bis C₂₀-Monocarbonsäure
- 10 d) 0 bis 40 Gew.-% einer weiteren, copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindung,

wobei sich die Gewichtsprozentage jeweils auf das Copolymerisat beziehen.

15

2. Copolymerisat gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei c) um den Monovinylester einer verzweigten Monocarbonsäure mit mindestens einem tertiären oder quaternären C-Atom handelt.

20

3. Copolymerisat gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei c) um den Monovinylester einer C₅- bis C₁₅-Monocarbonsäure handelt.

25

4. Copolymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei c) um den Monovinylester einer Versäure handelt.

5. Wäßrige Lösung oder Dispersion des Copolymerisats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

30

6. Verwendung eines Copolymerisats oder seiner wäßrigen Lösung oder Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Verdicker für wäßrige Polymerdispersionen.

35

7. Wäßrige Polymerdispersionen, enthaltend als Verdicker ein Copolymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

40

8. Wäßrige Dispersion gemäß Anspruch 6, wobei es sich bei der wäßrigen Polymerdispersion um eine Dispersion eines radikalisch polymerisierten Polymeren, eines Polyesters oder eines Polyurethans handelt.

9. Wäßrige Dispersion gemäß Anspruch 8, wobei es sich bei dem radikalisch polymerisierten Polymer um ein Polymer handelt, welches zu mehr als 50 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C₁- bis C₁₈-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen, vinylaromatischen Verbindungen mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einer oder zwei konjugierten Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren, aufgebaut ist.
10. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, enthaltend 0,2 bis 20 Gew.-Teile des verdickend wirkenden Copolymerisats, bezogen auf 100 Gew.-Teile des dispergierten Polymeren.

Verdicker für wäßrige Dispersionen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft

ein Copolymerisat aus

- 10 a) 30 bis 79,5 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon
b) 20 bis 69,5 Gew.-% Vinylacetat
c) 0,5 bis 25 Gew.-% eines Monovinylesters einer C₄- bis
C₂₀-Mono(?)carbonsäure
d) 0 bis 40 Gew.-% einer weiteren, copolymerisierbaren,
15 ethylenisch ungesättigten Verbindung,

wobei sich die Gewichtsprozentage jeweils auf das Copolymerisat beziehen.

- 20 Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung des vorstehenden Copolymerisats als Verdicker für wäßrige Polymerdispersionen

- Wäßrige Polymerdispersionen werden als Bindemittel für umweltfreundliche Klebstoffe, Anstrichmittel, Imprägnierungsmittel oder
25 sonstige Beschichtungsmittel verwendet. Je nach Verwendungszweck können die Polymerdispersionen weitere Zusatzstoffe enthalten; genannt seien z.B. Füllstoffe, Pigmente, Pigmentverteiler, Filmbindemittel (Weichmacher, Lösemittel, Harze), Entschäumer, Netzmittel und vor allem Verdicker.

30

Durch den Zusatz von Verdickern wird die gewünschte Viskosität und Rheologie eingestellt.

- Die Verdicker sind daher von großer Bedeutung für Verarbeitungseigenschaften wie Fließverhalten, Verstreichbarkeit. Die Eigenschaften der nach Trocknung erhaltenen Beschichtungen sollen jedoch durch den Verdicker nicht negativ beeinflusst werden. Insbesondere sollten Verdicker nicht zu einer Verminderung der Wasserfestigkeit oder zu einer verschlechterten Haftung bei Klebstoffen führen.
35
40

- Übliche organische Verdicker, wie z.B. Hydroxyethylcellulose, Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure (Acrylatverdicker) beeinflussen die Wasserfestigkeit und das Haftungsspektrum oft
45 negativ.

Anorganische Verdicker, z.B. Betonit, wirken letztlich wie ein Füllstoff. Sie führen bei Klebstoffen zu einer geringeren Haftung und bewirken im allgemeinen eine Trübung der erhaltenen Beschichtung.

5

Auch Verdicker auf Basis N-Vinylpyrrolidon sind bereits bekannt.

Die Verwendung von N-Vinylpyrrolidoncopolymerisaten ist z.B. in DE-A-2224129 beschrieben.

10

Bekannt sind z. B. handelsübliche Verdicker auf Basis von Copolymerisaten N-Vinylpyrrolidon und Vinylpropionat, (Collacral®, BASF).

15 Die Wirksamkeit dieser Verdicker ist oft noch nicht ausreichend; es ist gewünscht, die benötigte Verdickermenge weiter zu verringern. Insbesondere soll der Verdicker im sauren, neutralen und alkalischen pH Bereich gleich gut wirksam sein.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Verdicker für wäßrige Polymerdispersionen, welche hohe Wirksamkeit haben, d.h. schon in geringen Mengen wirken, und die obigen Nachteile nicht oder nur in geringem Umfang zeigen.

25 Demgemäß wurde das eingangs definierte Copolymerisat gefunden. Gefunden wurde auch die Verwendung des Copolymerisats als Verdicker für wäßrige Polymerdispersionen.

Ein Copolymerisat besteht aus

30

a) 30 bis 79,5 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 74,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 69 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon

35

b) 20 bis 69,5 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 64,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 49 Gew.-% Vinylacetat

40

c) 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% eines Monovinylesters einer C₄ bis C₂₀ Monocarbonsäure und

d) 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 15 Gew.-% einer weiteren, copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindung.

45 Die Gewichtsangaben sind auf das Copolymerisat bezogen.

3

Bei Monomeren c) handelt es sich vorzugsweise um einen Monovinylester einer verzweigten Monocarbonsäure, d.h. einer Monocarbonsäure mit mindestens einem tertiären oder einem quaternären C-Atom. Tertiäre C-Atome haben 3 benachbarte C-Atome und ein H-Atom. Quaternäre C-Atome haben 4 benachbarte C-Atome und kein H-Atom.

Bevorzugt haben die Monocarbonsäuren ein tertiäres oder quaternäres C-Atom, besonders bevorzugt ist das tertiäre oder quaternäre C-Atom direkt an die Carboxylgruppe (COOH) gebunden.

Besonders bevorzugt hat die Monocarbonsäure 5 bis 15 C-Atome, besonders bevorzugt 8 bis 12 und insbesondere 9 oder 10 C-Atome. Besonders bevorzugt hat die Monocarbonsäure ein quaternäres C-Atom direkt gebunden an die Carboxylgruppe.

Derartige Monocarbonsäuren sind bekannt als Versatic Säuren® (Shell).

Genannt sei z.B. 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylbuttersäure, 2-Ethylbuttersäure, 2-Methylbuttersäure.

Der jeweilige Monovinylester der Monocarbonsäure ist erhältlich durch Veresterung mit Vinylalkohol.

Weitere Monomere d) können z.B. Alkylacrylate oder andere Vinylester sein. Die Mitverwendung weiterer Monomere ist nicht notwendig, um die gewünschte Wirkung als Verdicker zu erreichen.

Das Copolymerisat kann durch radikalische Polymerisation der Verbindungen a) bis d) erhalten werden.

Geeignet ist insbesondere die Lösungspolymerisation in Wasser oder einem Gemisch von Wasser und organischem Lösemittel.

Das Copolymerisat liegt vorzugsweise als Lösung oder als Dispersion in Wasser vor, wobei der Gehalt des Copolymerisats z.B. 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Lösung oder Dispersion (Wasser + Copolymerisat) betragen kann.

Das Copolymerisat wird vorzugsweise in Form der wäßrigen Lösung oder Dispersion verwendet.

Das Copolymerisat hat vorzugsweise einen K-Wert von 30 bis 100. Der K-Wert nach Fikentscher (Cellulose-Chemie 13, 1932, Seite 58-64) ist ein Maß für das Molekulargewicht und wird an einer 1 % Lösung des Copolymerisats in Wasser bei 23°C gemessen.

5

Das Copolymerisat eignet sich als Verdicker für wäßrige Dispersionen von Polymeren. Es kann sich dabei z.B. um radikalisch polymerisierte Polymere, Polyester oder Polyurethane handeln.

10

Die Polymeren liegen in der wäßrigen Dispersion in Form dispergierter Teilchen vor. Die dispergierten Teilchen können durch Emulgatoren der Schutzkolloide stabilisiert sein, die Polymeren können jedoch auch durch den Einbau hydrophiler Gruppen selbst-

15 dispergierend sein.

Wäßrige Dispersionen von radikalisch polymerisierten Polymeren können leicht durch Emulsionspolymerisation erhalten werden.

20 Wäßrige Dispersionen von radikalisch polymerisierten Polymeren, Polyurethanen und Polyestern können z.B. auch durch Lösungspolymerisation in einem organischen Lösemittel und anschließende Dispergierung des Polymeren in Wasser erhalten werden.

25 Im Falle der radikalisch polymerisierten Polymere sind Polymere bevorzugt, welche zu mehr als 50 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C 1- bis C 18- Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen, vinylaromatischen Verbindungen mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylhalogeniden,

30 nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einer oder zwei konjugierten Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren, aufgebaut sind.

Das Copolymerisat aus den Monomeren a) bis d) kann im Falle der
35 Verwendung als Verdicker den Polymerdispersionen in der gewünschten Menge zu gesetzt werden. Geeignete Mengen sind 0,2 bis 20 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-Teile und ganz besonders bevorzugt 0,7 bis 2,5 Gew.-Teile Copolymerisat auf 100 Gew.-Teile des Polymeren.

40

Die wäßrige Polymerdispersion kann je nach Verwendungszweck neben dem Verdicker weitere Zusatzstoffe, z.B. Farbstoffe, Füllstoffe, Pigmente, Filmbindemittel, Entschäumer etc. enthalten. Als Verwendungen seinen Klebstoffe, Beschichtungsmittel, Anstriche

45 oder Imprägnierungsmittel genannt. Das Copolymerisat wirkt in den wäßrigen Dispersionen als Verdicker, ohne die anwendungstechnischen Eigenschaften bei der Verwendung der Dispersion zu

verschlechtern. Insbesondere wird die Transparenz von Beschichtungen und die Haftung im Falle der Verwendung als Klebstoff nicht negativ beeinflusst.

5 Beispiel

Herstellung eines Verdickers

Vorlage:

10

| | |
|-----------|--------------|
| 113,42 ml | von Zulauf 1 |
| 10,89 ml | von Zulauf 3 |
| 14,79 g | iso-Propanol |

15 Zulauf 1

| | |
|----------|--|
| 311,93 g | N-Vinylpyrrolidon |
| 329,63 g | Vinylacetat |
| 26,73 g | Veova 9 (Vinylester der Verstaicsäure) |
| 45,44 g | iso-Propanol |
| 269,55 g | entsalztes Wasser |

20

Zulauf 2: 222,6 g N-Vinylpyrrolidon

25 Zulauf 3

| | |
|---------|---------------------------------|
| 42,74 g | iso-Propanol |
| 2,27 g | 2,2'-Azobis(methylbutyronitril) |

Zulauf 4

30

| | |
|----------|----------------------------|
| 642,08 g | entsalztes Wasser |
| 0,38 g | Wasserstoffperoxid, 50 %ig |

Zulauf 5

35

| | |
|-----------|-------------------|
| 1225,63 g | entsalztes Wasser |
|-----------|-------------------|

Die Vorlage wird in einem Druckkessel bei 0,5 bar vorgelegt und auf ca. 70°C aufgeheizt.

40

Der Zulauf 2 und der Restzulauf 1 werden gemischt (Zulaufmischung).

Die Zulaufmischung wird über 4 Stunden und der Zulauf 3 bei

45 gleichzeitigem Start über 3,5 Stunden zudosiert. Nach Ende des Zulauf 3 wird Zulauf 4 in 0,5 Stunden zudosiert.

Nach Ende von Zulauf 3 wird die Temperatur noch insgesamt 2 Stunden bei ca. 72°C gehalten. Danach wird Zulauf 5 zugegeben und das organische Lösungsmittel abdestilliert.

5 Mit Wasser wird ein Feststoffgehalt von 30 Gew.-% eingestellt. Der K-Wert des erhaltenen Copolymerisats betrug 56, die Viskosität einer 20 Gew.-%igen Lösung bei 23°C nach DIN 53211 beträgt 77 sec.

10 Die Viskosität nach ? beträgt 3100 mPas (23°C) bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 250 s⁻¹ (DIN EN ISO 3219) Der pH beträgt 4,3.

Vergleichsbeispiel

15 Die Durchführung des Vergleichsbeispiels entsprach der des Beispiels.

Die Zusammensetzung des Zulauf 1 war jedoch:

| | | |
|----|----------|-------------------|
| 20 | 311,93 g | N-Vinylpyrrolidon |
| | 356,36 g | Vinylacetat |
| | 45,44 g | iso-Propanol |
| | 269,55 g | entsalztes Wasser |

25

Mit Wasser wird ein Feststoffgehalt von 30 Gew.-% eingestellt. Der K-Wert des Copolymerisats beträgt 63. Die Viskosität einer 20 Gew.-%igen Lösung bei 23°C nach DIN 53211 beträgt 55 s.

30 Die Viskosität einer 30 Gew.-%igen Lösung beträgt 2500 mPas bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 250 s⁻¹ (23°C).

Tabelle 1: Zusammensetzung der Verdicker in Gew.-%

35

| | Beispiel | Vergleichsbeispiel |
|-------------------|----------|--------------------|
| N-Vinylpyrrolidon | 60 | 60 |
| Vinylacetat | 37 | 40 |
| Veova 9* | 3 | - |

40 * Vinylester der Versaticsäure mit 9 C-Atomen (CAS Nummer 54423-67-5)

II. Prüfung als Verdicker in wäßrigen Polymerdispersionen

45 1 Gew.-% des 30 %igen Verdickers aus Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel 2 wurde mit 99 Gew.-% der handelsüblichen Dispersion Acronal V 210 (69 %ige Acrylat-Dispersion) bzw. Luphen D 200 A

(40 %ige Polyurethandispersion) bei 23°C unter Rühren gemischt. Nach 24 Stunden wurde die Viskosität der verdickten und nicht verdickten Proben gemessen.

- 5 Tabelle 2: Zusammenstellung der Viskosität der reinen Dispersion und der verdickten Dispersion mit dem Verdicker aus Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1

| | | |
|----|--|--|
| 10 | Probe | Viskosität in mPas bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 250s^{-1} und 23°C |
| | Acronal V 210 ohne Verdicker | 250 |
| | Acronal V 210 mit 1 % Verdicker aus dem Beispiel | 2200 |
| 15 | Acronal V 210 mit 1 % Verdicker aus dem Vergleichsbeispiel | 400 |
| | Luphen D 200 A | 55 |
| | Luphen D 200 A mit 1 % Verdicker aus dem Beispiel | 180 |
| 20 | Luphen D 200 A mit 1% Verdicker aus dem Vergleichsbeispiel | 60 |

25

30

35

40

45

Verdicker für wäßrige Dispersionen

Zusammenfassung

5

Wäßrige Zubereitung eines Polymeren, enthaltend ein Copolymerisat aus

- a) 30 bis 79,5 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon
- 10 b) 20 bis 69,5 Gew.-% Vinylacetat
- c) 0,5 bis 25 Gew.-% eines Monovinylesters einer C₄- bis C₂₀-Monocarbonsäure
- d) 0 bis 40 Gew.-% einer weiteren, copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindung.

15

20

25

30

35

40

45

